

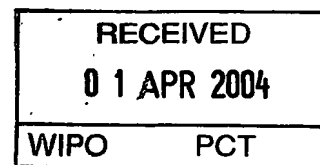


11. 3. 2004

ZAŚWIADCZENIE

AMMONO Sp. z o.o.
Warszawa, Polska

NICHIA CORPORATION
Anan-Shi, Japonia



złożyli w Urzędzie Patentowym Rzeczypospolitej Polskiej dnia 11 grudnia 2002 r. podanie o udzielenie patentu na wynalazek pt. „Sposób regulacji szybkości wzrostu kryształów w procesie otrzymywania objętościowego monokrystalicznego azotku galu.”

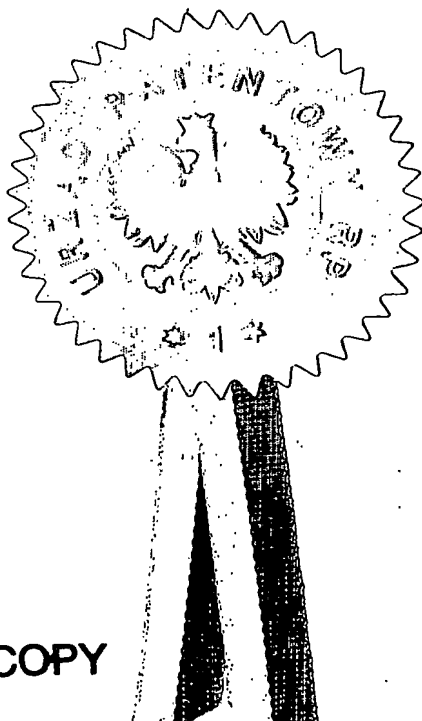
Dołączone do niniejszego zaświadczenia opis wynalazku, zastrzeżenia patentowe i rysunki są wierną kopią dokumentów złożonych przy podaniu w dniu 11 grudnia 2002 r.

Podanie złożono za numerem P-357705.

Warszawa, dnia 20 listopada 2003 r.

z upoważnienia Prezesa


inż. Barbara Zabczyk
Naczelnik



PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

Sposób regulacji szybkości wzrostu kryształów w procesie otrzymywania objętościowego monokrystalicznego azotku galu

Przedmiotem wynalazku jest sposób regulacji szybkości wzrostu kryształów w procesie otrzymywania objętościowego monokrystalicznego azotku galu z materiału źródłowego zawierającego gal w środowisku nadkrytycznego roztworu amoniakalnego. Sposób według wynalazku znajduje zastosowanie w procesie wytwarzania produktu przydatnego między innymi jako podłoże dla epitaksjalnych warstw półprzewodnikowych stosowane przy wytwarzaniu przyrządów optoelektronicznych.

Urządzenia optoelektroniczne oparte na azotkach pierwiastków Grupy XIII (IUPAC, 1989) wytwarzane są zwykle na podłożach z szafiru lub węgliku krzemu, których stałe sieci krystalicznych są różne od stałych sieci krystalicznych osadzanych warstw azotkowych (tzw. heteroepitaksja). W najczęściej stosowanej metodzie MOCVD osadzanie GaN prowadzone jest z amoniaku i związków metalorganicznych z fazy gazowej, zaś osiągane szybkości wzrostu powodują, że nie jest możliwe otrzymanie warstwy objętościowej. Zastosowanie warstwy buforowej powoduje obniżenie powierzchniowej gęstości dyslokacji, lecz nie bardziej niż do ok. $10^8/\text{cm}^2$. Do wytwarzania monokrystalicznego objętościowego azotku galu zaproponowano inną metodę, polegającą na osadzaniu epitaksjalnym z wykorzystaniem halogenków w fazie gazowej (HVPE) ["Optical patterning of GaN films" M.K.Kelly, O.Ambacher, Appl. Phys. Lett. 69 (12) (1996) oraz "Fabrication of thin-film InGaN light-emitting diode membranes" W.S.Wrong, T. Sands, Appl. Phys. Lett. 75 (10) (1999)]. Metoda ta pozwala na wytworzenie podłoża GaN o średnicy dwóch cali, których jakość nie jest jednak wystarczająca dla laserów półprzewodnikowych, ponieważ powierzchniowa gęstość dyslokacji (defektów) nadal wynosi od ok. 10^7 do ok. $10^9/\text{cm}^2$. Ostatnio, do obniżenia gęstości dyslokacji stosuje się metodę bocznego narastania epitaksjalnego (ELOG). W metodzie tej na podłożu szafirowym tworzy się najpierw warstwę GaN, na której osadza się warstwę z SiO_2 w formie pasków lub siatki. Na tak przygotowanym podłożu można z kolei prowadzić boczne narastanie GaN, prowadzące do obniżenia gęstości dyslokacji do ok. $10^7/\text{cm}^2$. Wzrost objętościowych kryształów

azotku galu oraz innych metali grupy XIII (numeracja grup układu okresowego pierwiastków w całym tekście niniejszego opisu i zastrzeżeń patentowych - według IUPAC, 1989) jest niezwykle trudny. Standardowe metody krystalizacji z roztopu i metody sublimacyjne nie znajdują zastosowania ze względu na rozkład azotków na metale i N_2 .

W metodzie HNP [„Prospects for high-pressure crystal growth of III-V nitrides” S.Porowski *et al.*, Inst. Phys. Conf. Series, 137, 369 (1998)] rozkład ten jest hamowany poprzez zastosowanie atmosfery azotu pod wysokim ciśnieniem. Wzrost kryształów jest prowadzony w stopionym galu, a więc w fazie ciekłej i umożliwia otrzymanie płytek GaN o rozmiarach rzędu 10 mm. Aby osiągnąć wystarczającą rozpuszczalność azotu w galu konieczne jest zastosowanie temperatur rzędu 1500°C oraz ciśnień rzędu 1500MPa.

W innym znanym sposobie w celu obniżenia temperatury i ciśnienia procesu wzrostu, zaproponowano zastosowanie nadkrytycznego amoniaku. W szczególności pokazano, że możliwe jest otrzymanie krystalicznego azotku galu poprzez syntezę z galu i amoniaku, o ile do tego ostatniego wprowadzi się amidki metali alkalicznych (KNH_2 lub LiNH_2). Procesy były prowadzone przy temperaturach do 550°C i ciśnieniach do 500MPa, zaś uzyskane kryształy miały rozmiary rzędu $5\mu\text{m}$ [„AMMONO method of BN, AlN, and GaN synthesis and crystal growth” R.Dwiliński *et al.*, Proc. EGW-3, Warsaw, June 22-24, 1998, MRS Internet Journal of Nitride Semiconductor Research, <http://nsr.mij.mrs.org/3/25>].

Przy zastosowaniu nadkrytycznego amoniaku udało się również uzyskać rekrytalizację azotku galu w obszarze materiału źródłowego, jakim był drobnokrystaliczny GaN [„Crystal Growth of gallium nitride in supercritical ammonia” J.W.Kolis *et al.*, J. Cryst. Growth 222, 431-434 (2001)]. Zasadniczym czynnikiem umożliwiającym ową rekrytalizację było wprowadzenie do nadkrytycznego amoniaku amidku (KNH_2) i jednocześnie niewielkiej ilości halogenku (KI). W procesach prowadzonych w temperaturze 400°C i ciśnieniu 340MPa otrzymano kryształy GaN o rozmiarach rzędu 0,5mm. Nie udało się jednak zaobserwować transportu chemicznego w nadkrytycznym roztworze, a w szczególności wzrostu na zarodkach.

Żywotność optycznych urządzeń półprzewodnikowych zależy w sposób zasadniczy od jakości krystalicznej aktywnych optycznie warstw, a w szczególności od powierzchniowej gęstości dyslokacji. Dla laserów półprzewodnikowych opartych na GaN korzystne jest obniżenie gęstości dyslokacji w podłożowej warstwie GaN do poniżej $10^6/\text{cm}^2$, co jest niezwykle trudne w stosowanych obecnie metodach.

Przemysłowa produkcja urządzeń optoelektronicznych wymaga wykorzystania standaryzowanych podłoży do epitaksji (ang. *templates*) z azotku zawierającego gal, o powierzchni większej niż 1 cm^2 . Wytworzenie takich

podłoży dotychczasowymi sposobami jest stosunkowo kosztowne i czasochłonne.

Stąd też, głównym celem niniejszego wynalazku jest zapewnienie nowego sposobu regulacji szybkości wzrostu kryształów w procesie otrzymywania objętościowego monokrystalicznego azotku galu z materiału źródłowego zawierającego gal w środowisku nadkrytycznego roztworu amoniakalnego, umożliwiającego produkcję azotku galu o niskiej gęstości dyslokacji i dobrych parametrach krystalicznych w skali przemysłowej, w stosunkowo krótkim czasie.

Cel ten osiągnięto poprzez opracowanie sposobu według wynalazku.

Sposób regulacji szybkości wzrostu objętościowego monokryształu azotku zawierającego gal w procesie jego wytwarzania z materiału źródłowego zawierającego gal, w środowisku nadkrytycznego rozpuszczalnika amoniakalnego, według wynalazku polega na tym, że jako materiał źródłowy stosuje się metaliczny gal, a jako rozpuszczalnik amoniakalny stosuje się amoniak z dodatkiem mineralizatora w formie pierwiastków grupy I i/lub ich mieszanin, i/lub ich związków, zwłaszcza zawierających azot i/lub wodór, i po przeprowadzeniu rozpuszczalnika amoniakalnego w stan nadkrytyczny, w układzie zamkniętym, w pierwszym etapie przeprowadza się materiał źródłowy z postaci metalicznej w polikrystaliczny azotek galu ograniczając konwekcję i transport chemiczny, a następnie w drugim etapie kontroluje się warunki rozpuszczania wytworzonego krystalicznego materiału źródłowego oraz stopień nasycenia roztworu nadkrytycznego w rozpuszczalne związki galu i, wywołując konwekcję, stopniowo rozpuszcza się materiał źródłowy oraz prowadzi się selektywną krystalizację azotku galu na co najmniej jednym zarodku, w temperaturze wyższej niż temperatura rozpuszczania materiału źródłowego, otrzymując objętościowy monokrystaliczny azotek galu.

W sposobie według wynalazku, w układzie zamkniętym, w każdym etapie procesu wyodrębnia się dwie strefy temperaturowe, przy czym w strefie rozpuszczania znajduje się materiał źródłowy, a w strefie krystalizacji - co najmniej jeden zarodek.

Zgodnie z wynalazkiem, w pierwszym etapie procesu utrzymuje się w strefie rozpuszczania temperaturę wyższą niż temperatura w strefie krystalizacji, a w drugim etapie temperaturę w strefie krystalizacji podwyższa się do wartości wyższej niż temperatura w strefie rozpuszczania.

Ponadto, szybkość przechodzenia galu do roztworu w pierwszym etapie ogranicza się poprzez stopień otwarcia tygli z metalicznym galem znajdujących się w strefie rozpuszczania.

W sposobie według wynalazku, szybkość rozpuszczania materiału źródłowego reguluje się w zależności od ciśnienia i temperatury procesu poprzez dobór mineralizatora z grupy obejmującej lit, sód, potas, ich mieszaniny oraz ich

związki zwłaszcza zawierające azot i/lub wodór. Korzystnie jako związki metali Grupy I stosuje się wodorki, amidki, imidki, amido-imidki, azotki, azydki lub ich mieszaniny.

Dodatkową możliwość regulacji szybkości wzrostu kryształów azotku galu zapewnia dobór dogodnego stosunku molowego mineralizatora do rozpuszczalnika.

W sposobie według wynalazku, rozpuszczalność materiału źródłowego w drugim etapie zwiększa się poprzez obniżenie temperatury rozpuszczania w strefie rozpuszczania.

W sposobie według wynalazku, konwekcję i międzystrefowy transport chemiczny kontroluje poprzez regulację różnicy temperatur między strefami przy zadanym ciśnieniu.

Dodatkową kontrolę konwekcji zapewnia dobór geometrii układu, w zakresie wzajemnego usytuowania stref względem siebie, położenia i kształtu przegród mechanicznych zmieniających wielkość i szybkość przepływów konwekcyjnych w układzie.

Zgodnie ze sposobem według wynalazku, w drugim etapie stężenie roztworu nadkrytycznego względem azotku galu w strefie krystalizacji zwiększa się aż do osiągnięcia minimalnego stanu przesylenia poprzez podwyższenie temperatury w strefie krystalizacji i/lub obniżenie ciśnienia w układzie zamkniętym.

Zgodnie z wynalazkiem, konwekcję kontroluje się poprzez regulację otwarcia przegrody lub przegród rozdzielających obie strefy.

Zgodnie z wynalazkiem, szybkość rozpuszczania materiału źródłowego w drugim etapie kontroluje się poprzez regulację stopnia otwarcia tygli z polikrystalicznym azotkiem galu znajdujących się w pierwszej strefie rozpuszczania. Korzystnie, w drugim etapie, zwiększa się przesylenie roztworu nadkrytycznego względem rozpuszczalnych form galu w strefie krystalizacji poprzez podwyższenie temperatury w tej strefie.

Powyższy sposób według wynalazku regulacji szybkości wzrostu kryształów w procesie wytwarzania objętościowego monokrystalicznego azotku galu, zapewnia możliwość uzyskania w pojedynczym procesie monokrystalicznego azotku galu o objętości wystarczającej do wytworzenia większej ilości podłoży do epitaksji o wyjątkowo niskim poziomie gęstości dyslokacji i jednolitych właściwościach w całej objętości, umożliwiając ich standaryzację, a przy tym z zadowalającą szybkością umożliwiającą przemysłowe wykorzystanie tego procesu.

Jednocześnie, w sposobie według wynalazku zmniejszone istotnie zostały ograniczenia związane z czystością oraz dostępnością materiału źródłowego.

W korzystnym wykonaniu, podłoże według wynalazku cechuje się tym, że powierzchniowa gęstość dyslokacji zbliżona jest do $10^4/\text{cm}^2$ przy jednoczesnej szerokości połówkowej refleksu rentgenowskiego od płaszczyzny (0002) poniżej 60 arcsec (dla wiązki Cu K α_1).

Przeprowadzone badania wykazały, że najlepszy uzyskany objętościowy monokrystaliczny azotek galu posiada gęstość dyslokacji zbliżoną do $10^4/\text{cm}^2$ przy jednoczesnej szerokości połówkowej refleksu rentgenowskiego od płaszczyzny (0002) poniżej 60 arcsec, gwarantującej odpowiednią jakość i żywotność optycznych urządzeń półprzewodnikowych wytwarzanych przy jego użyciu.

Obecny wynalazek jest zilustrowany na załączonym rysunku, na którym Fig. 1 przedstawia wykres zależności rozpuszczalności GaN w nadkrytycznym amoniaku zawierającym amidki potasu (z $\text{KNH}_2:\text{NH}_3=0,07$) od ciśnienia dla $T=400^\circ\text{C}$ i $T=500^\circ\text{C}$, Fig. 2 przedstawia wykres zmiany w czasie temperatury w przykładzie realizacji sposobu według wynalazku, Fig. 3 przedstawia przekrój osiowy autoklawu i zespołu pieców wykorzystywanych przy realizacji sposobu według wynalazku, zaś Fig. 4 przedstawia rysunek perspektywiczny urządzenia do otrzymywania objętościowego monokrystalicznego azotku zawierającego gal.

Niniejszy wynalazek dotyczy wzrostu monokrystalicznego azotku zawierającego gal w warunkach transportu chemicznego w nadkrytycznym rozpuszczalniku zawierającym jeden lub więcej mineralizatorów o charakterze amonozasadowym. Jest to więc technika krystalizacji z roztworu o charakterze amonozasadowym, a terminy używane w tym wynalazku należy rozumieć według niżej przedstawionych definicji:

Azotek zawierający gal jest związkiem chemicznym posiadającym w swojej strukturze co najmniej atom galu i atom azotu, jest to zatem co najmniej związek dwuskładnikowy GaN, związek trójskładnikowy AlGa_xN_{1-x}, InGa_xN_{1-x} oraz związek czteroskładnikowy AlInGa_xN_{1-x}, a skład innych pierwiastków względem galu w jego strukturze może być zmieniany w stopniu, który nie koliduje z amonozasadowym charakterem techniki krystalizacji.

Objętościowy monokrystaliczny azotek zawierający gal oznacza monokrystaliczne podłoże z azotku zawierającego gal, na którym metodą MOCVD lub metodami wzrostu epitaksjalnego takimi jak np. HVPE mogą być wytwarzane urządzenia optoelektroniczne jak np. diody elektroluminescencyjne (LED) czy diody laserowe (LD).

Prekursor azotku zawierającego gal jest substancją lub mieszaniną zawierającą co najmniej gal, a ponadto mogącą zawierać metale alkaliczne, pierwiastki grupy XIII (wg IUPAC 1989), azot i/lub wodór, oraz metaliczny gal, jego stopy lub związki metaliczne, wodorki, amidki, imidki, amido-imidki i azydki, które mogą tworzyć związki galowe rozpuszczalne w zdefiniowanym poniżej nadkrytycznym rozpuszczalniku amoniakalnym

Materiałem źródłowym zawierającym gal jest azotek zawierający gal lub jego prekursor. Jako materiał źródłowy można użyć GaN otrzymany metodami topnikowymi (flux methods), metodą HNP, metodą HVPE lub polikrystaliczny GaN uzyskany z metalicznego galu w wyniku reakcji w nadkrytycznym rozpuszczalniku amoniakalnym.

Nadkrytycznym rozpuszczalnikiem amoniakalnym jest nadkrytyczny rozpuszczalnik, składający się co najmniej z amoniaku, w którym zawarty jest jeden lub więcej rodzajów jonów metali alkalicznych, służący do rozpuszczenia azotku zawierającego gal.

Mineralizatorem jest substancja dostarczająca do nadkrytycznego rozpuszczalnika amoniakalnego jeden lub więcej rodzajów jonów metali alkalicznych, wspomagająca rozpuszczanie azotku zawierającego gal.

Rozpuszczanie materiału źródłowego zawierającego gal to odwracalny lub nieodwracalny proces tworzenia przez materiał źródłowy rozpuszczalnych w nadkrytycznym rozpuszczalniku związków galowych, na przykład kompleksów galowych. Kompleksy galowe to kompleksowe związki chemiczne, w których ligandy typu NH_3 lub jego pochodnych NH_2^- , NH^{2-} otaczają centralnie położony gal.

Nadkrytyczny roztwór amoniakalny oznacza roztwór powstały w wyniku rozpuszczenia w nadkrytycznym rozpuszczalniku amoniakalnym materiału źródłowego zawierającego gal.

Rozpuszczalność: Z naszych doświadczeń wynika, że w wystarczająco wysokiej temperaturze i ciśnieniu, między ciałem stałym, jakim jest azotek zawierający gal a nadkrytycznym roztworem może wystąpić stan równowagi. Dlatego też rozpuszczalność azotku zawierającego gal można zdefiniować jako równowagowe stężenie rozpuszczalnych związków galu otrzymanych we wspomnianym powyżej procesie rozpuszczania azotku zawierającego gal. W tym procesie stężenie równowagowe, tj. rozpuszczalność można regulować dokonując zmian składu rozpuszczalnika, temperatury i/lub ciśnienia.

Ujemny współczynnik temperaturowy rozpuszczalności oznacza, że przy zachowaniu wszystkich pozostałych parametrów, rozpuszczalność jest malejącą funkcją temperatury. Natomiast **dodatni współczynnik ciśnieniowy rozpuszczalności** oznacza, że przy zachowaniu wszystkich pozostałych parametrów rozpuszczalność jest rosnącą funkcją ciśnienia. Nasze badania pozwalają stwierdzić, że rozpuszczalność azotku zawierającego gal w nadkrytycznym rozpuszczalniku amoniakalnym, przynajmniej w zakresie temperatur od 300 do 550°C i ciśnieniu od 100 do 550MPa, wykazuje ujemny współczynnik temperaturowy i dodatni współczynnik ciśnieniowy. Oznacza to przykładowo, że zgodnie z wykresem Fig. 1, po rozpuszczeniu materiału źródłowego w autoklawie utrzymywanym przez 8 dni na poziomie 400°C (czyli po procesie rozpuszczania), można uzyskać ponowną krystalizację azotku galu dzięki

zwiększeniu temperatury wewnątrz pieca do 500°C i przy zachowaniu stałego ciśnienia na poziomie 200MPa (proces krystalizacji). Z kolei, zgodnie z wykresem Fig. 2, po rozpuszczeniu materiału źródłowego w autoklawie w warunkach podwyższonego ciśnienia utrzymywanego przez 2 dni na poziomie 350MPa (czyli po procesie rozpuszczania), można uzyskać ponowną krystalizację azotku galu poprzez obniżenie ciśnienia do 200MPa i przy zachowaniu stałej temperatury 500°C (proces krystalizacji).

Przesycenie: Jeżeli stężenie rozpuszczalnych związków galu w nadkrytycznym roztworze amoniakalnym jest wyższe niż rozpuszczalność azotku zawierającego gal w danych warunkach fizyko-chemicznych, to **przesycenie** nadkrytycznego roztworu amoniakalnego względem azotku zawierającego gal w tych warunkach można zdefiniować jako różnicę tego stężenia i rozpuszczalności. Rozpuszczając azotek zawierający gal w układzie zamkniętym można osiągnąć stan przesycenia na przykład zwiększając temperaturę lub zmniejszając ciśnienie.

Transport chemiczny azotku zawierającego gal w nadkrytycznym roztworze amoniakalnym to ciągły proces obejmujący rozpuszczanie w nadkrytycznym roztworze materiału źródłowego zawierającego gal, przenoszenie przez nadkrytyczny roztwór rozpuszczalnych związków galowych, jak również krystalizację azotku zawierającego gal z przesyconego roztworu nadkrytycznego. Ogólnie, siłą napędową transportu chemicznego może być różnica temperatur, różnica ciśnień, różnica stężeń, lub też chemiczne lub fizyczne różnice pomiędzy rozpuszczanym materiałem źródłowym, a produktem krystalizacji. Dzięki sposobowi według wynalazku można uzyskać objętościowy monokrystaliczny azotek zawierający gal w wyniku transportu chemicznego w warunkach różnicy temperatur, przy czym konieczne jest utrzymywanie wyższej temperatury w strefie krystalizacji niż w strefie rozpuszczania.

Zarodek został wymieniony w treści opisu. Ze względu na to, że ma on zasadniczy wpływ na jakość krystalizowanego azotku zawierającego gal, należy wybrać zarodek dobrej jakości, takiej samej jak uzyskiwany kryształ. W szczególności można zastosować zarodek posiadający powierzchnię homoepitaksjalną wykazującą przewodnictwo elektryczne typu n, np. domieszkowaną Si. Tego typu zarodki są wytwarzane metodami wzrostu azotków zawierających gal z fazy gazowej, takimi jak HVPE czy MOCVD, a domieszkowanie Si podczas procesu wzrostu w ilości od 10^{16} do $10^{21}/\text{cm}^3$ nadaje im przewodnictwo elektryczne typu n. Można też użyć zarodka złożonego, w którym na podłożu typu np. SiC, bezpośrednio lub za pośrednictwem buforowej warstwy AlN, osadzono warstwę GaN domieszkowaną Si.

Spontaniczna krystalizacja z przesyconego nadkrytycznego roztworu amoniakalnego oznacza niepożądany proces nukleacji i wzrostu kryształów azotku zawierającego gal pojawiający się wewnątrz autoklawu w dowolnym miejscu za wyjątkiem powierzchni zarodka. Definicja obejmuje też wzrost na

powierzchni zarodka, w którym uzyskiwany kryształ ma orientację odmienną od orientacji zarodka.

Selektywna krystalizacja na zarodku oznacza proces krystalizacji zachodzącej na powierzchni zarodka w nieobecności spontanicznej krystalizacji, lub też gdy spontaniczna krystalizacja występuje w zaniedbywalnym stopniu. Jest to proces niezbędny dla otrzymania monokryształu objętościowego, a zarazem jeden z elementów niniejszego wynalazku.

Temperatura i ciśnienie reakcji: W przykładach przedstawionych w niniejszym wynalazku pomiar rozkładu temperatury wewnątrz autoklawu został wykonany przy pustym autoklawie, a więc bez nadkrytycznego roztworu amoniakalnego. Wobec tego nie są to rzeczywiste temperatury procesu prowadzonego w warunkach nadkrytycznych. Pomiar ciśnienia był dokonywany bezpośrednio lub obliczany na podstawie danych fizykochemicznych rozpuszczalnika amoniakalnego dla zakładanej temperatury procesu i objętości autoklawu.

Autoklaw zawiera zamkniętą komorę reakcyjną, w której przeprowadzana jest krystalizacja w środowisku o charakterze amonozasadowym w zakresie temperatur i ciśnień wspomnianych powyżej.

Optymalizacja parametrów procesu wytwarzania objętościowego monokrystalicznego azotku galu pod kątem zwiększenia szybkości wzrostu kryształów uzyskiwanych w układzie zamkniętym, w podwyższonej temperaturze i przy podwyższonym ciśnieniu – w środowisku nadkrytycznego rozpuszczalnika amoniakalnego i w obecności mineralizatora wprowadzanego do układu w postaci metalu alkalicznego z wyjściowego materiału źródłowego w postaci metalicznego galu, który najpierw przeprowadza się w polikrystaliczny azotek galu, a następnie w kontrolowanych warunkach, uzyskany stały materiał źródłowy stopniowo przeprowadza się do roztworu i poddaje selektywnej krystalizacji na zarodkach, opiera się na utrzymywaniu w drugim etapie procesu kontrolowanego stężenia rozpuszczalnych związków galu w roztworze nadkrytycznym w strefie krystalizacji oraz kontrolowanego stopnia przesycenia, tak aby krystalizacja zachodziła selektywnie na zarodkach.

GaN wykazuje dobrą rozpuszczalność w nadkrytycznym NH_3 , o ile wprowadzi się do niego metale alkaliczne lub ich związki, takie jak KNH_2 . Wykres z Fig. 1 przedstawia rozpuszczalność GaN w nadkrytycznym rozpuszczalniku w funkcji ciśnienia dla temperatur 400 i 500°C, przy czym rozpuszczalność jest zdefiniowana poprzez procent molowy: $S_m \equiv [\text{GaN}^{\text{roztwór}} : (\text{KNH}_2 + \text{NH}_3)] \times 100\%$. W zaprezentowanym przypadku rozpuszczalnikiem jest roztwór KNH_2 w nadkrytycznym amoniaku o stosunku molowym $x \equiv \text{KNH}_2 : \text{NH}_3$ równym 0,07. Z wykresu wynika, że rozpuszczalność jest rosnącą funkcją ciśnienia oraz malejącą funkcją temperatury. Na podstawie stwierdzonych zależności możliwa jest realizacja sposobu według wynalazku, w układzie zamkniętym, bez wyodrębniania produktów pośrednich, co gwarantuje

eliminację zanieczyszczenia środowiska reakcji niepożądanymi zanieczyszczeniami chemicznymi, takimi jak tlen i para wodna.

W tym celu górną strefę autoklawu, gdzie umieszczony jest materiał źródłowy utrzymuje się w innym reżimie temperaturowym niż dolną strefę autoklawu, gdzie umieszczony jest co najmniej jeden monokrystaliczny zarodek krystalizacji.

W wyniku wyróżnienia dwóch stref temperaturowych w autoklawie możliwe jest przeprowadzenie w pierwszym etapie procesu w górnej strefie reaktora reakcji metalicznego galu z nadkrytycznym roztworem amoniakalnym. Utrzymywanie w górnej strefie autoklawu wyższej temperatury niż temperatura w dolnej strefie ogranicza konwekcję, co pozwala na lokalne przekształcenie metalicznego galu, stanowiącego wyjściowy materiał źródłowy w formę polikrystalicznego azotku galu o korzystniejszej charakterystyce rozpuszczalności w środowisku nadkrytycznego roztworu amoniakalnego z dodatkiem mineralizatora niż metaliczny gal, a równocześnie na ograniczenie rozpuszczania zarodków umieszczonych (od początku procesu) w dolnej strefie.

Drugi etap sposobu według wynalazku rozpoczyna się po stosunkowo szybkim odwróceniu gradientu temperatury w wyniku podwyższenia temperatury w dolnej strefie do temperatury wyższej niż temperatura w górnej strefie reaktora w końcowej fazie pierwszego etapu, z ewentualnym niewielkim obniżeniem temperatury w górnej strefie.

W szczególności, ujemny współczynnik temperaturowy rozpuszczalności GaN w środowisku reakcji oznacza, że w wyniku odwrócenia gradientu temperatury w układzie można wymusić transport chemiczny azotku galu z górnej strefy autoklawu o niższej temperaturze – stanowiącej w drugim etapie procesu strefę rozpuszczania krystalicznego azotku galu stanowiącego materiał źródłowy, do dolnej strefy o wyższej temperaturze – stanowiącej w tym etapie strefę krystalizacji.

Zastosowanie polikrystalicznego azotku galu jako materiału źródłowego w procesie rekrytalizacji GaN (drugi etap procesu) jest korzystne ze względu na to, że z powodzeniem może on zastąpić stosunkowo drogi i trudno osiągalny materiał źródłowy w formie monokrystalicznych płytek (np. z metody HVPE). Materiały polikrystaliczne mają tę wadę, że stosunkowo trudno je oczyścić z zaadsorbowanych zanieczyszczeń. Sposób według wynalazku eliminuje tę niedogodność, gdyż etap wytwarzania polikrystalicznego GaN (etap pierwszy) oraz etap rekrytalizacji (etap drugi) są w nim realizowane w ramach jednego ciągłego procesu w układzie zamkniętym, a więc przy maksymalnym wyeliminowaniu zanieczyszczeń. W sposobie według wynalazku kluczowe jest prowadzenie go w ten sposób, by zarodki nie rozpuściły się podczas pierwszego etapu procesu bądź też rozpuściły się w zanedbywalnym stopniu. Takie niewielkie rozpuszczenie zarodków może przynieść nawet pozytywne skutki, gdyż dodatkowo oczyszcza ich powierzchnię.

Kryształy zarodkowe do stosowania w sposobie według wynalazku mogą być wytworzone dowolnym sposobem. Korzystnie stosuje się kryształy GaN wytworzone metodą HVPE, umożliwiającą uzyskiwanie monokryształów GaN w postaci płytek o stosunkowo dużej powierzchni. Stosując takie kryształy zarodkowe uzyskuje się sposobem według wynalazku objętościowe monokryształy galu o bardzo niskiej gęstości dyslokacji, a jednocześnie o dużej grubości. Materiał wytworzony sposobem według wynalazku jest doskonałym materiałem na podłoża do epitaksjalnego nakładania warstw półprzewodnikowych. Jednocześnie, może być on wykorzystywany do przygotowywania kryształów zarodkowych do kolejnych procesów prowadzonych sposobem według wynalazku.

Jako mineralizator stosowane mogą być metale alkaliczne, ich związki i mieszaniny. Metale alkaliczne mogą być wybrane spośród Li, Na, K, Rb i Cs, zaś ich związki mogą być wybrane spośród wodorków, amidków, imidków, amido-imidków, azotków oraz azydków.

Wybór określonego pierwiastka podyktowany jest parametrami rozpuszczania i krystalizacji azotku galu w nadkrytycznym roztworze amoniakalnym w obecności danego mineralizatora. W celu zwiększenia szybkości wzrostu kryształów na zarodkach w sposobie według wynalazku dobiera się takie mineralizatory, w obecności których stopień nasycenia (a więc i przesycenia) roztworu nadkrytycznego uzyskuje się w najkrótszym czasie w zadanych warunkach ciśnienia i temperatury.

Środowisko nadkrytycznego roztworu amoniakalnego zawierającego jony metali alkalicznych, stosowane w sposobie według wynalazku może zawierać także jony innych metali oraz rozpuszczalne formy innych pierwiastków, wprowadzanych intencjonalnie w celu modyfikacji parametrów samego procesu, jak i właściwości wytwarzanego monokrystalicznego azotku galu. Jednakże, środowisko to zawiera również przypadkowe zanieczyszczenia wprowadzane z materiałami wyjściowymi oraz uwalniane do tego środowiska w trakcie procesu z elementów stosowanej aparatury. Ograniczenie zawartości przypadkowych zanieczyszczeń jest możliwe w sposobie według wynalazku poprzez stosowanie reagentów o bardzo wysokiej czystości, a nawet dodatkowo oczyszczanych na potrzeby procesu według wynalazku. Zanieczyszczenia pochodzące z aparatury podlegają także kontroli poprzez dobór materiałów konstrukcyjnych, zgodnie z zasadami znanymi biegłym w sztuce. W ten sposób, jednocześnie eliminuje się wpływ przypadkowych zanieczyszczeń na szybkość wzrostu kryształów azotku galu.

W korzystnym przykładzie realizacji obecnego wynalazku, zilustrowanym na rysunku Fig. 2 po przeprowadzeniu rozpuszczalnika amoniakalnego w stan nadkrytyczny, w pierwszym etapie w górnej strefie autoklawu przedstawionego w uproszczeniu na rysunku Fig. 3 i Fig. 4 (i bardziej szczegółowo opisanego w dalszej części opisu wynalazku) temperaturę doprowadza się do poziomu 450°C

utrzymuje się tę temperaturę przez zadany okres czasu. Jednocześnie w strefie krystalizacji utrzymuje się temperaturę na poziomie około 250°C. W tych warunkach w górnej strefie metaliczny gal przechodzi w polikrystaliczny azotek galu, zaś rozpuszczanie zarodków w strefie rozpuszczania zachodzi z zaniechdywalną szybkością.

W omawianym przykładzie realizacji wynalazku pierwszy etap procesu prowadzi się aż do zasadniczo całkowitego przereagowania metalicznego galu z wytworzeniem krystalicznego GaN, albo dłużej. W tych warunkach GaN wytworzony w górnej strefie ma postać polikrystaliczną i cechuje się rozwiniętą powierzchnią.

Następnie, po około 3 dniach rozpoczyna się szybkie ogrzewanie dolnej strefy do temperatury przewyższającej temperaturę górnej strefy, którą utrzymuje się zasadniczo na takim samym poziomie jak pod koniec pierwszego etapu.

W tych warunkach - po wytworzeniu różnicy temperatur między strefami, w górnej strefie prowadzi się rozpuszczanie materiału źródłowego, a w wyniku konwekcji wymusza się międzystrefowy transport chemiczny i osiągając stan przesycenia nadkrytycznego roztworu amoniakalnego względem GaN w dolnej strefie prowadzi się krystalizację GaN na zarodkach.

Zgodnie z wynalazkiem wartość różnicy temperatur pomiędzy strefami może się zmieniać w szerokich granicach i korzystnie wynosi od kilku do stu kilkudziesięciu stopni Celsjusza. Dodatkowo, zgodnie z wynalazkiem różnicę temperatur między strefami można zmieniać w trakcie procesu. W ten sposób można regulować zarówno szybkość wzrostu, jak i jakość wytwarzanego objętościowego monokrystalicznego azotku galu.

Sposób według obecnego wynalazku może być realizowany w reaktorach o różnych konstrukcjach.

Urządzenie do otrzymywania monokrystalicznego azotku zawierającego gal składa się z autoklawu do wytworzenia nadkrytycznego rozpuszczalnika, wyposażonego w instalację do ustalenia przepływu konwekcyjnego oraz pieca lub zespołu pieców wyposażonego lub wyposażonych w urządzenia grzejne i/lub urządzenia chłodzące. Zespół pieców ma strefę wysokotemperaturową, pokrywającą się ze strefą krystalizacji autoklawu posiadającą urządzenia grzejne oraz strefę niskotemperaturową, pokrywającą się ze strefą rozpuszczania autoklawu z urządzeniami grzejnymi i/lub chłodzącymi. Ponadto można użyć zespół pieców ze strefą wysokotemperaturową posiadającą urządzenia grzejne i/lub chłodzące, oraz strefą niskotemperaturową z urządzeniami grzejnymi i/lub chłodzącymi. Instalacja do ustalenia przepływu konwekcyjnego może być wykonana w formie przegrody poziomej lub przegród poziomych posiadających centralne i/lub obwodowe otwarcia, rozdzielających strefę krystalizacji i strefę rozpuszczania. W autoklawie materiał źródłowy umieszczony jest w strefie

rozpuszczania, a zarodek - w strefie krystalizacji. Przepływ nadkrytycznego roztworu pomiędzy strefami rozpuszczania i krystalizacji jest ustalany przez wyżej wymienioną instalację. Strefa rozpuszczania znajduje się powyżej przegrody poziomej, zaś strefa krystalizacji znajduje się poniżej przegrody poziomej.

W poniższych przykładach użyto autoklawu 1 przedstawionego schematycznie na rysunku Fig. 3 i Fig. 4.

Podstawowym składnikiem urządzenia jest autoklaw 1 do uzyskania rozpuszczalnika w stanie nadkrytycznym, zaopatrzony w instalację 2 pozwalającą uzyskać transport chemiczny w roztworze nadkrytycznym wewnątrz autoklawu 1. Autoklaw 1 jest umieszczony w komorze 3 zespołu dwóch pieców 4 zaopatrzonych w urządzenia grzejne 5 i/lub chłodzące 6 i zabezpieczony w żądanym położeniu względem pieców 4 za pomocą śrubowego zespołu blokującego 7. Piece 4 są osadzone na łożu 8 i zabezpieczone za pomocą stalowych taśm 9 owiniętych wokół pieców 4 i łoża 8. Łoże 8 wraz z zespołem pieców 4 jest osadzone obrotowo w podstawie 10 i zabezpieczane w żądanym położeniu kątowym za pomocą blokady kołkowej 11, dzięki czemu reguluje się szybkość oraz rodzaj przepływu konwekcyjnego w autoklawie 1. W autoklawie 1 umieszczonym w zespole pieców 4 występuje przepływ konwekcyjny nadkrytycznego roztworu, ustalany instalacją 2, wykonaną w formie przegrody poziomej 12 zajmującej powyżej 70% powierzchni przekroju poprzecznego autoklawu, rozdzielającą w autoklawie 1 strefę rozpuszczania 13 i strefę krystalizacji 14. Przegroda pozioma 12 umieszczona jest w miejscu położonym mniej więcej w połowie długości autoklawu. Wysokość temperatury poszczególnych stref w autoklawie 1, w zakresie temperatur od 100 do 800°C, jest ustalana na piecach 4 za pomocą urządzenia sterowniczego 15. W autoklawie 1 strefa rozpuszczania 13 pokrywająca się ze strefą niskotemperaturową zespołu pieców 4, jest umiejscowiona powyżej poziomej przegrody lub poziomych przegród 12 i wprowadza się w tą strefę 13 materiał źródłowy 16. Materiał źródłowy wprowadzany jest w ilości takiej, by jego objętość nie przekraczała 50% objętości strefy rozpuszczania. Materiał źródłowy w postaci metalicznego galu, wprowadzany jest do tygli w ilości takiej, by objętość ograniczona tyglami nie przekraczała 80% objętości strefy rozpuszczania. Strefa krystalizacji 14 pokrywa się ze strefą wysokotemperaturową pieca 4 i jest umiejscowiona poniżej poziomej przegrody lub poziomych przegród 12. W strefie tej osadzony jest zarodek 17, przy czym miejsce osadzenia tego zarodka 17 jest ustalone poniżej miejsca krzyżowania się konwekcyjnego strumienia wznoszącego i opadającego, ale nieco powyżej dna pieca. Strefa, w której znajduje się regulująca przepływ konwekcyjny instalacja 2, wyposażona jest w urządzenie chłodzące umożliwiające jej schłodzenie 6. Dzięki temu tworzy się określona różnica temperatur pomiędzy strefą rozpuszczania 13 a strefą krystalizacji 14. Na wysokości dna strefy krystalizacji znajduje się urządzenie chłodzące 18, które pozwala na jej szybkie schłodzenie

po zakończeniu procesu i wydatnie zapobiega rozpuszczaniu się kryształu w czasie wychładzania pieca po procesie krystalizacji.

Objętościowy monokrystaliczny azotek galu wytwarzany sposobem według wynalazku cechuje się bardzo niską gęstością dyslokacji. Może on zawierać metale alkaliczne w ilości około 0,1 ppm lub wyższej niż 0,1 ppm - ponad 1,0 ppm, a nawet ponad 10 ppm metali alkalicznych. Ustalono, że jeszcze przy zawartości metali alkalicznych na poziomie 500 ppm eksploatacyjne parametry objętościowego monokrystalicznego azotku galu wytworzonego sposobem według wynalazku są zadowalające. Ponadto, niektóre metale przejściowe (Fe, Cr, Ni, Co, Ti), obecne w środowisku reakcji, dają mierzalny sygnał, przynajmniej w warstwie przypowierzchniowej. Profile SIMS (Secondary Ion Mass Spectroscopy) dla próbki produktu otrzymanego bezpośrednio sposobem według wynalazku wykazują obecności metali alkalicznych na poziomie ok. 10^6 zliczeń/s, co wskazuje na zawartość potasu rzędu około 500 ppm. Ponadto, niektóre metale przejściowe (Fe, Cr, Ni, Co, Ti), obecne w środowisku reakcji, dają mierzalny sygnał, przynajmniej w warstwie przypowierzchniowej. Dla porównania, analogiczne profile dla kryształu zarodkowego GaN wytworzonego metodą HVPE wskazują na obecność potasu na poziomie jedynie około 1 ppm. Z kolei profile metali przejściowych są na poziomie szumów, co świadczy o bardzo małej zawartości tych pierwiastków w kryształach zarodkowym HVPE.

Poniższy przykład bliżej ilustruje obecny wynalazek, nie ograniczając jego zakresu.

Przykład I.

W wysokociśnieniowym autoklawie o objętości $36,2\text{cm}^3$ w strefie rozpuszczania w dwóch tyglach umieszczono jako materiał źródłowy 3,16g (ok. 45mmol) metalicznego galu o czystości 6N, zaś w strefie krystalizacji umieszczono trzy kryształy zarodkowe w postaci azotku galu otrzymanego metodą HVPE o grubości około $200\mu\text{m}$ każdy oraz całkowitym polu powierzchni $3,6\text{cm}^2$. Do autoklawu wprowadzono również 1,36g (ok. 59mmol) metalicznego sodu o czystości 4N. Następnie autoklaw napełniono amoniakiem (5N) w ilości 15,4g, zamknięto i wprowadzono do zestawu pieców.

Poprzez powolne grzanie ($0,4^\circ\text{C}/\text{min}$) temperaturę w górnej strefie autoklawu podniesiono do 450°C , jednocześnie utrzymując temperaturę w strefie krystalizacji (dolnej) na poziomie 250°C . Temperatura 450°C w strefie rozpuszczania została osiągnięta po upływie około 1 dnia (Fig. 2). Po upływie 3 dni, po których nastąpiło częściowe przeprowadzenie galu do roztworu oraz całkowite przereagowanie nierozpuszczonego galu do polikrystalicznego GaN, temperaturę strefy krystalizacji (dolnej) szybko (około $2^\circ\text{C}/\text{min}$) podniesiono do 500°C , przy czym ciśnienie wewnątrz autoklawu wyniosło około 260 MPa. W tych warunkach utrzymywano autoklaw przez następne 8 dni (Fig. 2). W wyniku procesu nastąpiło częściowe rozpущenie materiału źródłowego (tj.

polikrystalicznego GaN) w strefie rozpuszczania oraz krystalizacja azotku galu na kryształach zarodkowych w formie obustronnych monokrystalicznych warstw o łącznej grubości około 220µm.


Zgodnie z obecnym wynalazkiem szybkość wzrostu kryształów można zmienić zmieniając różnicę temperatur w drugim etapie procesu, ciśnienie oraz stężenie mineralizatora w układzie, a także prowadząc proces w obecności innych mineralizatorów spośród wskazanych w powyższym opisie wynalazku.

Otrzymany objętościowy monokrystaliczny azotek galu, za względu na dobrą jakość krystaliczną, może być stosowany jako materiał podłożowy dla optoelektronicznych urządzeń półprzewodnikowych opartych na azotkach, w szczególności dla diod laserowych

Zgłaszający:

1. AMMONO Sp. z o.o.
2. NICHIA CORPORATION

Pełnomocnik:



Ewa Malewska
Rzecznik patentowy

I/14-101940

Zastrzeżenia patentowe

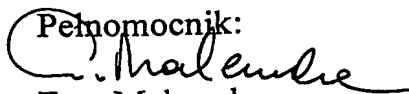
1. Sposób regulacji szybkości wzrostu objętościowego monokrystalicznego azotku zawierającego gal w procesie jego wytwarzania z materiału źródłowego zawierającego gal, w środowisku rozpuszczalnika amoniakalnego w stanie nadkrytycznym, znamienny tym, że jako materiał źródłowy stosuje się metaliczny gal, jako rozpuszczalnik amoniakalny stosuje się amoniak z dodatkiem mineralizatora w formie pierwiastków grupy I, ich mieszanin, i/lub ich związków, zwłaszcza zawierających azot i/lub wodór, i po przeprowadzeniu rozpuszczalnika w stan nadkrytyczny, w układzie zamkniętym, w pierwszym etapie przeprowadza się materiał źródłowy z postaci metalicznej w polikrystaliczny azotek galu ograniczając konwekcję i transport chemiczny, a następnie w drugim etapie kontroluje się warunki rozpuszczania materiału źródłowego oraz stopień nasycenia roztworu nadkrytycznego w rozpuszczalne związki galu i, wywołując konwekcję, stopniowo rozpuszcza się materiał źródłowy oraz prowadzi się selektywną krystalizację azotku galu na co najmniej jednym zarodku w temperaturze wyższej niż temperatura rozpuszczania materiału źródłowego aż do całkowitego lub częściowego wyczerpania materiału źródłowego, otrzymując objętościowy monokrystaliczny azotek galu.
2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że w układzie zamkniętym, w każdym etapie procesu wyodrębnia się dwie strefy temperaturowe, przy czym w strefie rozpuszczania znajduje się materiał źródłowy, a w strefie krystalizacji co najmniej jeden zarodek.
3. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że pierwszym etapie procesu w pierwszym etapie utrzymuje się w strefie rozpuszczania temperaturę wyższą niż w strefie krystalizacji, a w drugim etapie temperaturę w strefie krystalizacji podwyższa się do wartości wyższej niż temperatura w strefie rozpuszczania.
4. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że szybkość przechodzenia galu do roztworu w pierwszym etapie ogranicza się poprzez stopień otwarcia tygli z metalicznym galem znajdujących się w strefie rozpuszczania.

5. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że szybkość rozpuszczania materiału źródłowego w drugim etapie reguluje się w zależności od ciśnienia i temperatury procesu poprzez dobór mineralizatora z grupy obejmującej lit, sól, potas, ich mieszaniny oraz ich związki, zwłaszcza zawierające azot i/lub wodór.
6. Sposób według zastrz. 5, znamienny tym że jako związki pierwiastków Grupy I zawierające azot i/lub wodór stosuje się wodorki, amidki, imidki, amido-imidki, azotki, azydki lub ich mieszaniny.
7. Sposób według zastrz. 5, znamienny tym, że dodatkowo ustala się dla zadanych warunków procesu dogodny stosunek molowy mineralizatora do amoniaku.
8. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że szybkość rozpuszczania materiału źródłowego w drugim etapie kontroluje się poprzez regulację stopnia otwarcia tygli z polikrystalicznym azotkiem galu znajdujących się w strefie rozpuszczania.
9. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że w drugim etapie zwiększa się rozpuszczalność materiału źródłowego poprzez obniżenie temperatury w strefie rozpuszczania.
10. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że konwekcję kontroluje poprzez regulację różnicy temperatur między strefami.
11. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że konwekcję kontroluje poprzez regulację położenia stref względem siebie.
12. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że w drugim etapie stężenie rozpuszczalnych związków galu w nadkrytycznym roztworze w strefie krystalizacji zwiększa się aż do osiągnięcia minimalnego stanu przesycenia względem azotku galu poprzez podwyższenie temperatury w strefie krystalizacji i/lub przez obniżenie ciśnienia w całym układzie.
13. Sposób według zastrz. 11, znamienny tym, że zwiększa się przesycenie roztworu nadkrytycznego względem azotku galu w strefie krystalizacji poprzez podwyższenie temperatury w tej strefie.
14. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że w drugim etapie konwekcję kontroluje się poprzez regulację otwarcia przegrody lub przegród rozdzielających dwie strefy.

Zgłaszający:

1. AMMONO Sp. z o.o.
2. NICHIA CORPORATION

Pełnomocnik:



Ewa Malewska
Rzecznik patentowy

6

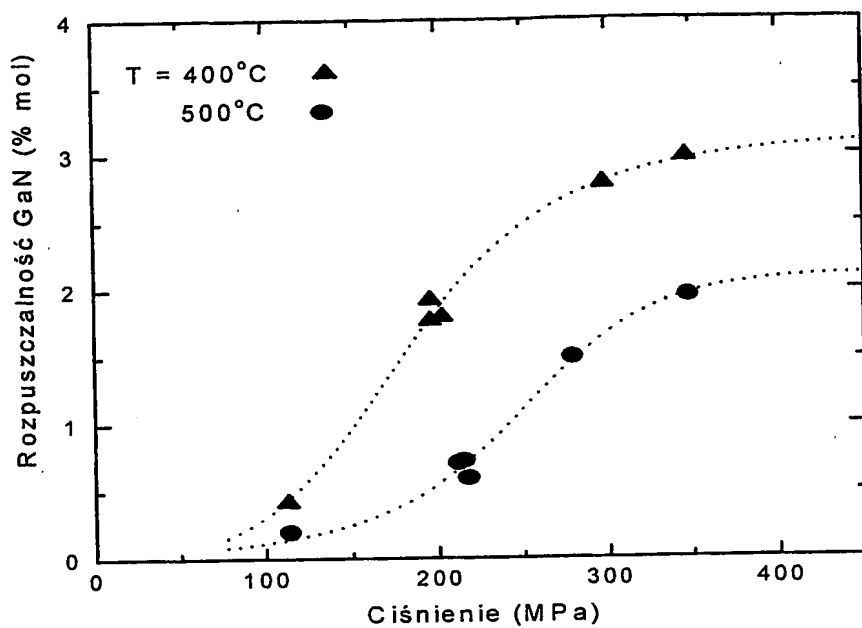


Fig. 1

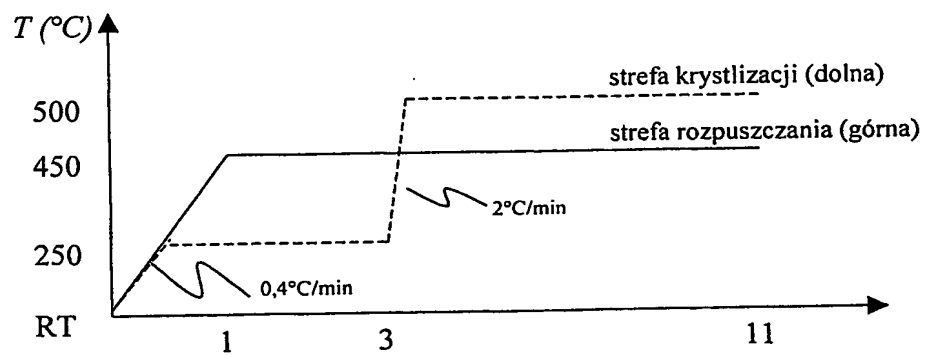


Fig. 2

D. J. Lesiak

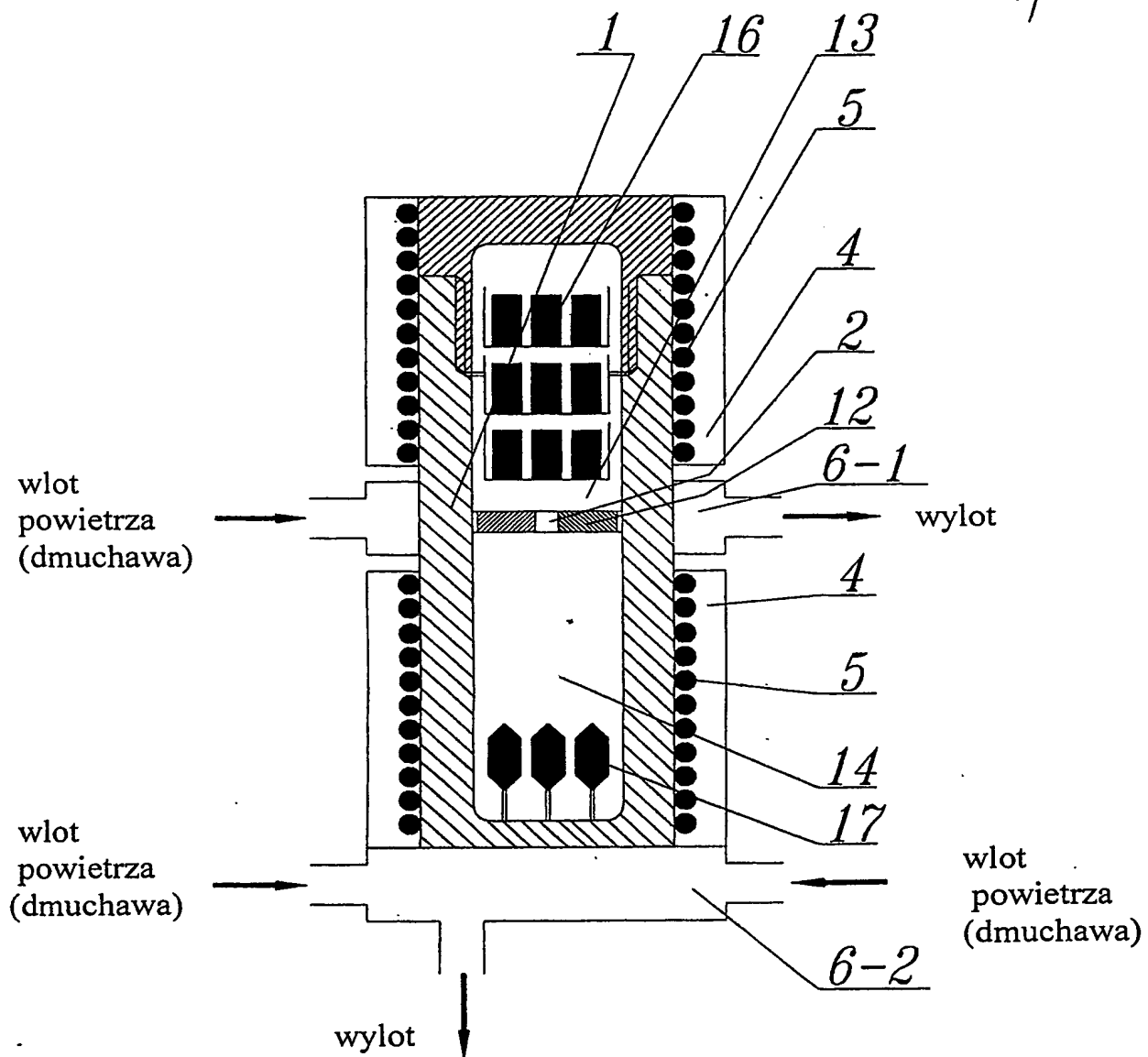


Fig. 3

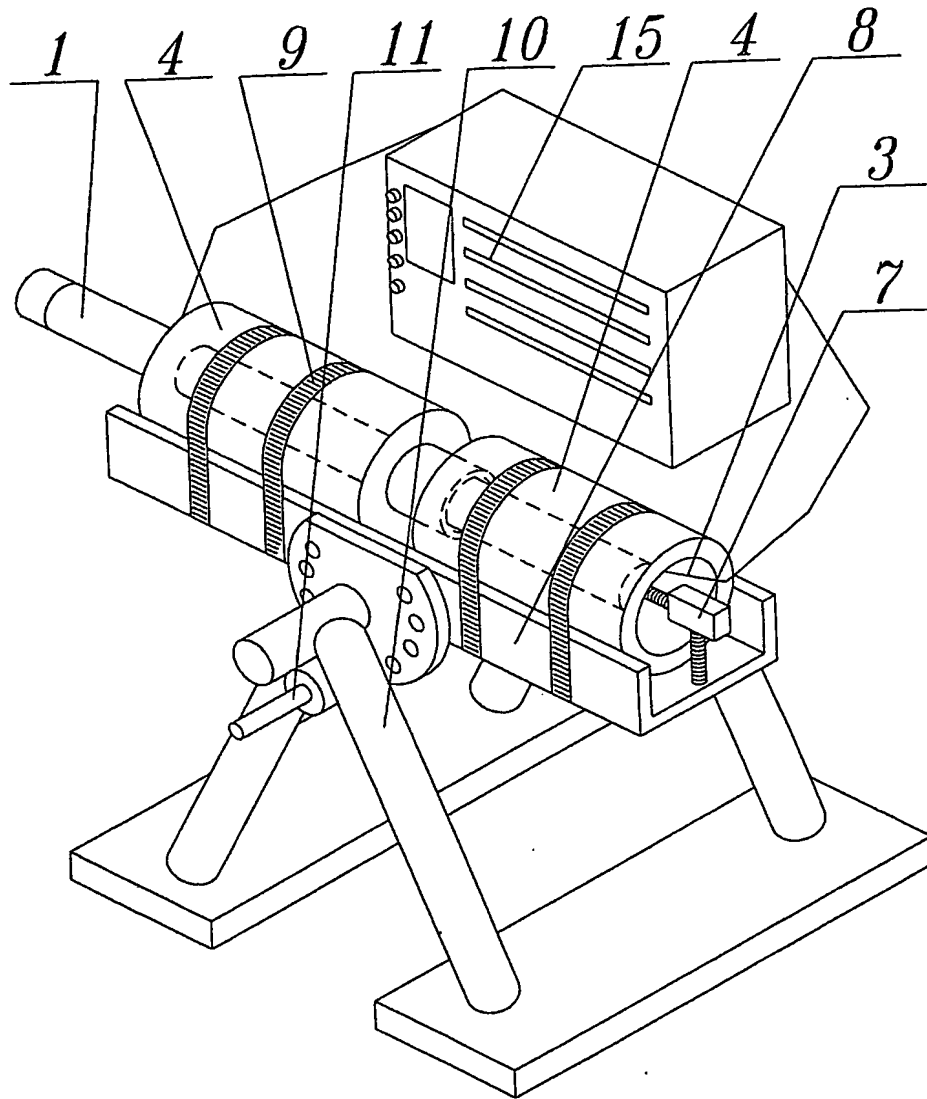


Fig. 4

WYKAZ OZNACZNIKÓW

- 1 - autoklaw
- 2 - instalacja do ustalenia przepływu konwekcyjnego
- 3 - komora zespołu pieców
- 4 - zespół pieców
- 5 - urządzenia grzejne
- 6 - urządzenia chłodzące
- 7 - śrubowy zespół blokujący
- 8 - łożo
- 9 - taśmy stalowe
- 10 - podstawa
- 11 - blokada kołkowa
- 12 - przegroda pozioma
- 13 - strefa rozpuszczania
- 14 - strefa krystalizacji
- 15 - urządzenie sterownicze
- 16 - materiał źródłowy
- 17 - zarodek
- 18 - urządzenie chłodzące

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☐ BLACK BORDERS

☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES

☐ FADED TEXT OR DRAWING

☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING

☐ SKEWED/SLANTED IMAGES

☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS

☐ GRAY SCALE DOCUMENTS

☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT

☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY

☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.